

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-112736

(43)Date of publication of application : 19.06.1985

(51)Int.Cl.

C07C 57/44
 C07C 27/02
 C07C 51/09
 // B01J 27/02
 B01J 31/02
 B01J 31/10

(21)Application number : 58-220299

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 22.11.1983

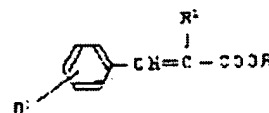
(72)Inventor : WADA HIROSUKE
 KOBAYASHI YOSHIMITSU

(54) PRODUCTION OF CINNAMIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cinnamic acid of high quality useful as a raw material for perfumes, medicines, pressure-sensitive paper and industrial chemicals easily at a low cost, by hydrolyzing a cinnamic acid ester in the presence of an acid having a specific acid strength as a catalyst.

CONSTITUTION: A cinnamic acid ester of the formula (R¹ is H, halogen, 1W4C alkyl and alkoxy; R² is H or 1W6C alkyl; R³ is 1W4C alkyl), e.g. methyl cinnamate, as a raw material is hydrolyzed with water in the presence of an acid catalyst having $\leq 2\text{pKa}$ value if necessary in a solvent at 50W140°C under ordinary pressure to afford the aimed cinnamic acid. An acid catalyst, e.g. p-toluenesulfonic acid, benzenesulfonic acid, sulfuric acid or a solid acid catalyst such as "Diaion PK-208" (manufactured by Mitsubishi Chemical Industries Limited) which is a strongly acidic cation exchange resin having $\leq 2\text{pKa}$ value and sulfonic acid functional groups may be used as the above-mentioned acid catalyst. The amount of the acid to be used is 0.001W10mol based on 1mol raw material of the formula.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Printed by EAST

UserID: kgale

Computer: WS06997

Date: 09/14/2006

Time: 16:58

Document Listing

Document	Image pages	Text pages	Error pages	*
JP 60112736 A	3	0	0	
Total	3	0	0	

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-112736

⑬ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)6月19日
C 07 C 57/44		8318-4H	
27/02			
51/09			
// B 01 J 27/02		7059-4G	
31/02	1 0 3	7059-4G	
31/10		7059-4G	審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 桂皮酸類の製造方法

⑯ 特 願 昭58-220299

⑰ 出 願 昭58(1983)11月22日

⑱ 発 明 者 和 田 啓 輔 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

⑲ 発 明 者 小 林 喜 光 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称 桂皮酸類の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) pKa 値が2以下の酸を触媒として、桂皮酸
エステル類を加水分解することを特徴とする
桂皮酸類の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、桂皮酸エステル類の加水分解反応
による桂皮酸類の製造に関するものであり、詳
細には酸触媒の存在下に効率よく桂皮酸エステ
ル類から桂皮酸類を製造する方法に関するもの
である。

桂皮酸は、香料、医薬、感圧紙、その他の有
用な工業薬品の原料として使用されており、従
来の桂皮酸の製造法としては Perkin 反応ある
いはベンズアルデヒドとケテンの縮合等があげ
られる。

本発明者らは、さきにパラジウム金属または
その化合物、銅または鉄の塩類及びアルカリ金

属またはアルカリ土類金属の塩類から成る触媒
の存在下にスチレン類の酸化的カルボニル化
(アルコキシカルボニル化)反応により、桂皮
酸エステル類を工業的に有利に製造できることを
見い出したが、この桂皮酸エステル類^類を加水分
解し桂皮酸類を工業的に有利に得る方法につき、
更に鋭意検討した結果、特定の酸強度を有する
酸の存在下、桂皮酸エステル類を水と接触させ
るならば、加水分解反応を有利に進行せしめる
ことを見出し、本発明に到達したものである。

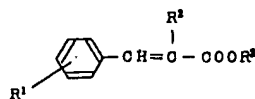
すなわち今日では桂皮酸エステル類を能率よ
く、経済的に加水分解できさえすれば、従来の
桂皮酸を直接製造する方法よりも、この桂皮酸
エステル類を原料としてより安価にしかも高品
質の桂皮酸類を得ることが出来るわけである。

したがって本発明の目的は桂皮酸エステル類
から桂皮酸類を得るための加水分解反応を工業
的に有利に行うための一方法を提供することであり本
発明のこゝる目的は、本発明に従い、pKa 値が
2以下の酸を触媒として、桂皮酸エステル類を

加水分解することにより容易に達成される。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明方法において使用される原料は、一般式



(式中、 R^1 は水素、ハロゲン、炭素原子数1～4のアルキル基、または炭素原子数1～4のアルコキシ基を表わし、 R^2 は水素または炭素原子数1～6のアルキル基を表わし、 R^3 は炭素原子数1～4のアルキル基を表わす。)

で示される桂皮酸エステル類であり、具体的には、桂皮酸メチル、桂皮酸エチル、桂皮酸ブチル、 α -メチル、 β -フェニルアクリル酸エチル、 α -プロピル β -クロロフェニルアクリル酸メチル等があげられる。

本発明方法による加水分解反応は、 pK_a 値が2以下の酸触媒の存在下にて行なわれる。具体的には、酸強度が pK_a 値で2以下の酸触媒とし

ては、トリフルオロ酢酸等の有機カルボン酸；メタンスルホン酸、ベスゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機スルホン酸；弗化水素酸、塩酸、臭化水素酸、沃化水素酸、硝酸、硫酸、ヘキサフルオロ磷酸、フルオロスルホン酸、クロロスルホン酸等の硫酸；磷モリブデン酸、珪タングステン酸等のヘテロポリ酸などが挙げられ、更に又、酸性陽イオン交換樹脂、粘土鉱物、ゼオライトなどのいわゆる固体酸も有用である。

固体酸触媒としての酸性陽イオン交換樹脂は、 pK_a 値が2以下であるスルホン酸官能基を有する強酸性陽イオン交換樹脂であり、ゲル形、ボラス形のいずれでも良く種々の市販品のなかから選ぶことが出来る。具体的には、ダイヤイオン[®]SKIA, SKIB, PK-208, PK-228, ダイヤイオン[®]HPK-25(以上、三菱化成工業製)、アンバーライト[®]200(ローマンアンドハース社製)などのステレンージビニルベンゼン共重合体を骨格とするもの、ナフイオン[®]50/

(デュボン社製)などのテトラフルオロエチレン重合体を骨格とするものなどが挙げられる。また1ミリ当量/gを超える水素イオン交換能を有することが好ましい。

無機固体酸としての、酸処理鉱物又はゼオライトのような天然あるいは合成品は本発明方法において有用な pK_a が2以下の酸性を有しており、具体的に粘土鉱物およびゼオライトとしては、モンモリロナイト、カオリナイト、ベントナイト、ハロイサイト、スメクタイト、イライト、クロライト、セピオライトなどが挙げられる。酸の使用量は桂皮酸エステル1モルに対して0.001～10モル、好ましくは0.01～1モルの範囲である。

本発明方法においては、溶媒の使用は必須ではないが、反応をより円滑に行なうために、溶媒を使用することが好ましい。

このような溶媒としては、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテ

ル等のエーテル類、アセトン、エチルメチルケトン、ジブチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素等があげられるが、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類も使用することができる。

本発明方法における加水分解反応は、均一相方式、懸濁床方式、固定床方式のいずれの方式でも、実施可能であり又、回分反応方式あるいは連続的流通方式のいずれも実施可能である。

原料である桂皮酸エステル類に対する水の量はモルにして0.1～200倍量好ましくは1～100倍量が適当である。

反応温度は、50～140℃が適当であり、より好ましくは60～130℃である。また操作は普通常圧で行なわれるが、わずかな減圧または加圧で操作することも有利な場合がある。

次に本発明を実施例により更に具体的に説明

するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

100mlの還流冷却器を備えたガラス製三口フラスコ中に桂皮酸メチル1g及び水20gを、ダイヤイオン®PK-208、(三菱化成工業製)5gとともに導入し、フラスコの温度をオイルバスにて110℃に保ちつつ、3時間反応させた。生成物をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、桂皮酸メチルの桂皮酸への転化率は98.6%であつた。

実施例2

実施例1においてダイヤイオン®PK-208、5gをパラトルエンスルホン酸、3gに変更した以外全て同一条件にて反応及び分析を行なつた。桂皮酸メチルの転化率は38.0%であつた。

実施例3

実施例2において反応温度を120℃、反応時間を2時間に変更した以外は全て同一条件にて反応及び分析を行なつた。桂皮酸メチルの転

化率は41.2%であつた。

実施例4

100mlの還流冷却器を備えたガラス製三口フラスコ中に桂皮酸メチル1g及び水20gを、97%硫酸3gとともに導入し、フラスコの温度をオイルバスにて120℃に保ちつつ、3時間反応させた。桂皮酸メチルの桂皮酸への転化率は23.2%であつた。

出 願 人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)